

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-003081

(43)Date of publication of application : 08.01.1990

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
G08F 2/44
G08F 2/48
G03F 7/004

(21)Application number : 01-005068

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 13.01.1989

(72)Inventor : MONROE BRUCE M
SMOTHERS WILLIAM K

(30)Priority

Priority number : 88 144355 Priority date : 15.01.1988 Priority country : US

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND ELEMENT FOR REFRACTIVE INDEX IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element with an image area having a refractive index different from that of a non-image area after exposure to chemical radiation by using specified components in a specified weight ratio.

CONSTITUTION: This compsn. contains 25-75wt.% solvent-soluble thermoplastic polymer binder, 5-60wt.% liq. ethylenic unsatd. monomer and 0.1-10wt.% optical initiator system initiating the polymn. of the unsatd. monomer when exposed to chemical radiation, has high shelf stability and forms an index image when exposed to chemical radiation. A photosensitive element having superior sensitivity to chemical, radiation and forming a high luminance hologram is obtd. using this compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-3081

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月8日
 G 03 H 1/02 8106-2H
 C 08 F 2/44 MCP 8215-4J
 2/48 MDH 8215-4J
 G 03 F 7/004 5 2 1 7267-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全29頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物及び屈折率画像用エレメント

⑮ 特 願 平1-5068

⑯ 出 願 平1(1989)1月13日

優先権主張 ⑰ 1988年1月15日 ⑱ 米国(US) ⑲ 144,355

⑳ 発 明 者 ブルース・マルカム・ アメリカ合衆国デラウェア州(19810) ウイルミントン、
 モンロウ メイプルシエイドレイン3030
 ㉑ 発 明 者 ウィリアム・カール・ アメリカ合衆国デラウェア州(19707) ホツケシン、オー
 スマザーズ ルドパブリックロード、アール・ディー ナンバー2、ボ
 ツクス103
 ㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン、マーケット
 ン・ド・ネモアース・ ストリート1007
 アンド・コンパニー
 ㉓ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 光重合性組成物及び屈折率画像
 用エレメント

2. 特許請求の範囲

- 1) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露
 光すると屈折率像を形成する実質的に固体の
 光重合性組成物であつて、本質的に
- (a) 25～75%の溶媒可溶性、熱可塑性重
 合体結合剤；
- (b) 5～60%の液体エチレン系不飽和単量
 体(該単量体は、100℃より高い沸点を有
 し、付加重合をすることができる)
- (c) 0.1～10%の、化学作用放射線に露光す
 ると該不飽和単量体の重合を活性化する光
 開始剤系

(ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全
 結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量

百分率であり、この組成物は、ミリメートル
 あたり約1000ラインの空間頻度を有する透
 過格子から632.8nmの放射線を用いて決定し
 て少なくとも0.005の屈折率変調を有し、こ
 の透過格子は該組成物の層からホログラフィ
 ーによつて製造される)よりなる組成物。

- 2) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露
 光すると屈折率像を形成する実質的に固体の
 光重合性組成物であつて、本質的に

- (a) 25～75%の溶媒可溶性、熱可塑性重
 合体結合剤；
- (b) 5～60%の液体エチレン系不飽和単量
 体(該単量体は、100℃より高い沸点を有
 し、付加重合をすることができる)；並び
 に

- (c) 0.1～10%の、化学作用放射線に露光す
 ると該不飽和単量体の重合を活性化する光

開始剤系

(ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率である)よりなる組成物(ただし該結合剤が又は該不飽和単量体の一方がフェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、並びに臭素よりなる群から選択される置換分を有する)。

3) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露光することにより屈折率像を製造するための感光性エレメントであつて、本質的に

(a) 25~75%の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；

(b) 5~60%の液体エチレン系不飽和単量体(該単量体は、100℃より高い沸点を有し、付加重合をすることができる)

れにはく離できるように接着されている

a) 溶媒可溶性の熱可塑性重合体材料、

b) 少なくとも1種の、約100℃より高い沸点を有する付加重合ができる液体エチレン系不飽和単量体、並びに

c) 化学作用放射線によつて活性化することができる光開始剤系

よりなる光重合性の層よりなる光重合性のエレメント(ただしこの組成物は、該組成物の層からホログラフィーによつて製造されたミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子からの6328nmの放射線を用いて決定して、少なくとも0.005の屈折率変調を有し、ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線は、干渉性の化学作用放射線の像変調されたビームとの同じ干渉性の化学作用放射

(d) 0.1~10%の、化学作用放射線に露光すると該不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系

(ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率であり、この組成物は、ミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子から6328nmの放射線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子は該組成物の層からホログラフィーによつて製造される)よりなる、実質的に固体の光重合性組成物を支持する基質よりなるエレメント。

4) 基質表面上光重合性の層中光安定性のホログラム形成法であつて、いずれかの順序で

(A) ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線に、シート支持体及びそ

線の参照ビームの相互作用によつて形成され、交差における平面は、光重合性物の平面に対応する)

よりなる光重合性のエレメントを露光し

(B) 基質の表面に光重合性の層の表面を積層し、次に

(C) 露光された光重合体の層からシート支持体を除去する

ことを特徴とする方法。

5) 光重合性のエレメント中光安定性の反射ホログラムの1段階形成法(光重合性のエレメントは、(A)化学作用放射線に透過性の支持シート及び(B)支持シートに接着されている光重合性の、実質的に固体の組成物(ただしこの組成物は、

(a) 溶媒可溶性の熱可塑性重合体材料、

(b) 少なくとも1種の、約100℃より高い沸

点を有する付加重合ができる液体エチレン系不飽和単量体、並びに

(c) 化学作用放射線によつて活性化すること
ができる光開始剤系

よりなり、この組成物は、該組成物の層からホログラフィーによつて製造されたミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子からの632.8nmの放射線を用いて決定して、少なくとも0.005の屈折率変調を有する)よりなる)であつて、ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線に光重合性組成物を露光する(ただし、変調された化学作用放射線は、光重合性の層の平面と対応する平面において、干渉性化学作用放射線の参照ビームの同じ干渉性化学作用放射線の像変調されたビームとの交差によつて形成され、参照ビームは、光重合性の層の一

方の側にはいり、像変調されたものは、光重合性の層の逆の側にはいる)ことを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、固体結像組成物及び、曝露後、非画像領域と異なつた屈折率を有する画像領域を有するエレメントに関する。更に詳細には、本発明は、この屈折率画像がホログラムである上記の系に関する。

技術の背景と従来技術

「画像記録」(image recording)の用語は、記録媒体中に光吸収の空間パターン(spatial pattern)を形成する過程を意味するものとされている。

しかし、広義の意味において、「画像」(image)なる語は、試料中を通過する光線のビームに所望の変調を生じさせるような試料の光学的性質

の空間変化(spatial variation)を意味している。一般に屈折率像、そして特にホログラムは、像を通過する光ビームの振幅ではなく、位相を変調するが、通常位相ホログラム(phase holograms)といわれる。位相ホログラム像記録系は、記録媒体中に光学的吸収ではなく変動する屈折率の空間パターンを作り、かくして光ビームを吸収することなしにそれを変調することができる。

この形式の屈折率画像はまた外見上は吸収画像にあまり似ていないいくつかの光学エレメント又はデバイスを包含する。これらの例には、ホログラフィーレンズ、回折格子、鏡、および光学的導波管などがある。

ホログラフィーは、光学的情報貯蔵の1形態である。その一般原理は、いくつかの文献、例えばSCIENTIFIC AMERICAN, 212, 6号, 24~35(1965年6月)中E.N.レイス及びJ.アバ

トニクスによる「レーザーによる写真」に記載されている。要約すると、写真をとるか又は画像化される対象はコヒーレントな例えば、レーザーからの光で照明され、感光性の記録媒体、例えば写真用乾板がこの対象から反射された光を受けするように配置される。対象上の各点は、全記録媒体の全面に向けて光を反射し、媒体上の各点は、全対象からの光を受け取る。この反射されてきた光ビームは対象ビーム(object beam)と呼ばれている。コヒーレント光の一部は、対象をバイパスして媒体に対して直接鏡により同時に照射される。このビームは参照ビーム(reference beam)と呼ばれている。記録媒体上で記録されるものは、媒体上に当つた参照ビームと対象ビームとの干渉から生じた干渉じま(interference pattern)である。次に処理された記録媒体が照明され、適切に観察される時、照

明光源からの光は、対象から媒体に最初に到達した波面を再現するようにホログラムによつて回折され、その結果窓を通じた物体の実際の像と似たホログラムが完全なる次元の形で完全な視差を伴つて観察される。

参照ビームと対象ビームと記録媒体の同一の側から入射させて形成されるホログラムは、透過ホログラムとして知られる。記録媒体中対象及び参照ビームとの相互作用は異なる屈折率をもつ材料のフリンジ(fringes)を形成し、これは記録媒体の面に対して垂直又は垂直に近い。このホログラムを透過光を用いて観察することによつて再生(play back)する時、これらのフリンジは、光を屈折して視られる虚像を作る。上記の透過ホログラムは、米国特許第3,506,327; 米国特許第3,838,903及び米国特許第3,894,787(これらのおのものは、参考文献として明細書

に組み入れられる)中に開示されているような当該技術において周知である方法によつて得ることができる。

参照及び対象ビームを記録媒体の反対の側から両者がほぼ反対の方向に入射するようにして形成されるホログラムは、反射ホログラムとして知られる。記録媒体中対象ビーム及び参照ビームとの相互作用は、異なる屈折率をもつ材料のフリンジを形成し、それらはほぼ記録媒体の平面に対して平行な平面である。ホログラムが再生される時、これらのフリンジは、観察者に入射光を後に反射する鏡として作用する。その故に、このホログラムは、透過光よりもむしろ反射光で観察される。この型のホログラムの波長感度はきわめて高いので、再生のために白色光を使用してよい。軸外し法(off-axis process)によつて得られる反射ホログラムは、米国特許

3,532,406(これは参考文献として明細書に組み入れられる)中開示されている。

回折格子は最も簡単な透過ホログラムである。それは、2つのコヒーレント平面波のホログラムであり、単一のレーザービームを分割し、記録媒体においてこれらのビームを再び合体させることによつて作り出すことができる。

このコヒーレントでありかつ互に偏光されていない2つの平面波によつて作られた干渉パターンは正弦波強度分布をもつ一組の均一に間隔がおかれたフリンジである。記録媒体に入射する時、それらは屈折率が正弦の変動を有する均一に間隔がおかれた一組のフリンジを作り、2つのビームの間の角度の2等分線に平行に配列されており、一般に回折格子といわれている。もしもこの2つの波が記録媒体の表面に関して等しい角度で入射し、記録媒体の同じ側で共に

入射する場合には、このフリンジは媒体の表面に対して垂直であり、そして回折格子は非傾斜であるといわれる。得られるホログラム格子は、それを通過する光が回折されるので、透過格子であるといわれる。この格子がフリンジの間の距離よりずっと厚い場合には、それは厚型(thick)といわれ一般に空間格子と呼ばれる。

回折格子は、その回折効率、即ち回折される入射光のパーセント並びにその厚さにより特性化される。一般に「カップル波理論」(coupled wave theory)として知られる、厚いホログラム回折格子についての単純であるが有用な理論がコゲルニク(H. コゲルニク、厚いホログラムグレーティングについてのカップル波理論、Bell Syst. Tech. J., 48, 2909~2947, 1969)によつて開発されている。この理論は、回折効率、格子厚み、入射光の波長、並びに入射放射線の角度の

間の関係を取扱う、屈折率記録系についてこの理論の有用な考察は、トミリンソン及びチャンドロスによる論文のⅡ節中提示されている(W.J. トミリンソン及びE.A. チャンドロス、有機光化学屈折率像記録系、Adv. in photochem., 12巻、J.N. ピッツ、ジュニア、O.S. ハモンド、並びにK. ゴリニツク編、ウィリー-インターサイエンス、ニューヨーク、1980、201~281頁)。

屈折率変調(refractive index modulation)は、ホログラム又は屈折率像を有する他の記録媒体の像及び非像部分の間の屈折率の変化の定量的尺度である。回折格子の場合には、屈折率変調は、ホログラフィー像が記録される時得られる記録媒体内の屈折率の正弦変調の振幅の尺度である。記録媒体について、屈折率変調、或いはインデックス変調は、媒体中格子をホログラフィーによって形成し、コゲルニクのカップル波

理論及び形成された格子の測定されたパラメーター、即ち、回折効率、媒体の厚さ等を使用してインデックス変調を計算することによつて最もよく決定される。

種々の材料が容積ホログラム(volume holograms)を記録するために使用されている。より重要なものの中には次のものがある：ハロゲン化銀エマルジョン、硬化重クロム酸処理(dichromated)ゼラチン、強誘電性結晶、光重合体、フォトクロミックス及びフォトジクロイックス。これらの材料の特性は、L. ソリマー及びD.J. クツクによる Volume Holography and Volume Gratings、アカデミック・プレス、ニューヨーク、1981年、10章、254~304頁中示されている。

重クロム酸処理ゼラチン(dichromated gelatin)は、容積ホログラムを記録するために最も広く使用される材料である。この材料は、その高い

回折効率及び低ノイズ特性の故に普遍的な選択になつている。しかし、この材料は、貯蔵寿命が短かく、かつ湿式処理を必要とする。感光板を新たに調製されるか、或いは予め硬化されたゼラチンが使用されなければならない。湿式処理は、追加の工程がホログラムの調製の際必要とされ、又処理の間にゼラチンの膨潤及び次の収縮のためホログラムの変化をおこすことがある。ホログラムがつくられるたびに新たに感光板を調製することおよび湿式処理に伴う問題は、重クロム酸処理のゼラチンを用いて再現性を達成することをきわめて困難にしている。

いくつかの処理工程を必要とするハロゲン化銀、液体光重合体、或いは重クロム酸処理コロイドから初期のホログラムが調製されたが、1回処理工程のみを必要とする固体光重合性エレメントが提案されている。ハウ氏への米国特許

3,658,526は、1回工程法により固体光重合性層から安定な高分解能ホログラムの製造を開示しており、その際ホログラフィー情報を保持する化学作用放射線への光重合性層の1回の画像状露光(imagewise exposure)によつて永久的屈折率画像が得られる。形成されるホログラフィー像は、引き続き均一な活性放射線露光によつて破壊されず、むしろ定着又は増強される。

ハウ氏によつて提案された固体光重合性層は、先行技術に比して多くの利点を与えようとするものであるが、その効率は低い。これらの層は典型的には0.001~0.003の範囲の変調の屈折率を有する。その結果、光重合体のみの薄い層中形成される再構築されたホログラフィー像は限られた輝度しか有しない。光重合体の比較的厚い層を用いることによつて輝度を増大させることができるが、この解決の結果は、視角に対

して実質的な低下となり、製造者に対してはるかに多量の光重合体を使用させる結果となる。ハウ氏によつて提案されている被覆された層は、一般に速度及び回折効率の損失なしに室温において長時間貯蔵することができないことも留意されるべきである。かくして、ホログラフィーを含む、屈折率結像応用のための改良された光重合体組成物及びエレメントに対する必要性が存在し続けている。

発明の要約

本発明は、貯蔵安定性、固体、光重合性組成物及び化学作用放射線に改善された反応を有し、改善された輝度のホログラムを生じる感光性エレメントを提供する。更に詳細には、1実施態様において本発明は、唯一の処理工程として化学作用放射線に曝露すると屈折率像を形成する実質的に固体の光重合性組成物であつて、本質

物を提供する。

本発明の組成物について屈折率は、コゲルニクのカップル液理論を使用して、632.8 nmの放射線を用いて測定された回折効率及び各組成物の層中ホログラフィーによつて形成された格子の層の厚さ(ただしこのグレーティングは、 \approx あたり約1000ライン、即ち \approx あたり900~1100ラインの空間頻度を有する)から計算される。この方法及び後に定義されるとおりの一定の条件を使用すると、本発明の材料の場合のインデックス変調は、先行技術のものから区別される。

本発明の好適な1実施態様においては、成分(a)及び(b)は、重合体材料(a)か又は液体単量体(b)の一方がフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素原子、並びにそれらの混合

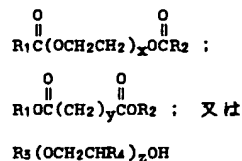
的に

- (a) 25~75%の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；
- (b) 5~60%の液体エチレン系不飽和単量体(該単量体は、100℃より高い沸点を有し、付加重合をすることができる)
- (c) 0.1~10%の、化学作用放射線に曝露すると該不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系

(ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率であり、この組成物は、ミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子(transmission grating)から632.8 nmの放射線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子は該組成物の層からホログラフィーによつて製造される)よりなる組成

物よりなる群から選択される置換分を有し、他方の成分が該基又は原子を実質的に含まないように選択される。

本発明の別の1実施態様においては、固体の光重合性組成物は、第4の成分(d)として磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル、並びに一般式



(式中R₁及びR₂は、おののおの1~10の炭素原子のアルキルであり、R₃は、H又は8~16の炭素原子のアルキルであり、R₄は、H又はCH₃であり、xは1~4であり、yは2~20であり、zは1~20である)を有する化合物よりなる群からとられる液体可塑剤を含有する。

図面の簡単な説明

図は、屈折率変調をホログラフィーによつて決定するのに使用される実験配置を例示する。

発明の詳細な説明

本発明の改善された光重合性組成物は、実質的に固体であり、典型的には永久的基質に適用される層として使用される。この組成物は、任意の常法によつて基質上に直接被覆してよく、或いはポリエチレンテレフタレートのような一時的な支持フィルムにはく離できるように接着されている光重合性の層よりなる貯蔵安定性の予め形成されたエレメントとしてそれに積層してよい。

光重合性の層は熱可塑性組成物であり、それは化学作用放射線に曝露すると、交差結合又はより高い分子量の重合体を生成して組成物の屈折率及びレオロジー特性を変化させる。好適な

張り強度が、屈折率媒体中使用するのに結合剤が適しているかどうか決定する多くの性質のうちのいくつかである。本発明を実施するにあたっては種々の型の乾式フィルム光重合性エレメントは、それらが液体単量体を含有し、屈折率変調判定基準に適合しているかぎり、使用することができる。

これらの型のエレメントは、多種多様の透過性の基質上光重合性組成物を常法によつて被覆することにより調製される。「基質」(substrate)とは、任意の天然又は合成支持体、好適には柔軟性又は剛性フィルム又はシートの形態で存在することができるものを意味する。例えば、基質は、合成有機樹脂、或いは2種又はそれ以上の材料の複合物のシート又はフィルムであることができた。特定の基質は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、例えば樹脂下塗り型ポリ

光重合性組成物は、通常末端位置において、1つ又はそれ以上のエチレン系不飽和基を有する化合物の遊離ラジカル付加重合及び交差結合が組成物を硬化し、不溶化する組成物である。光重合性組成物の感受性は、実用放射線源、例えば、可視光に対して組成物を感受性にする成分を含有することができる光開始性の系によつて増強される。

常法では、本発明使用される間にフィルム又は積層物が持つ物理的性質が何であるかについて、結合剤は、実質的に乾式の光重合性フィルム又は層の最も有意義な成分である。結合剤は、露光の前単量体及び光開始剤のための含有用媒体として作用し、ベースライン屈折率を提供し、露光後には、形成される屈折率像のために必要とされる物理的及び屈折率特性に寄与する。屈折率の外に粘着力、接着、柔軟性、混和性、引

エチレンテレフタレートフィルム、火柴又は静電気放電処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム、ガラス、セルロースアセテートフィルム等を包含する。特定の基質は、包含される応用によつて一般に決定される。

光重合性の層は、均一な厚さの固体シートであるが、次の3つの主成分から構成される：(A) 固体、溶媒可溶性、予め形成された重合体材料；(B) 付加重合して予め形成された重合体材料と実質的に異なつた屈折率をもつ重合体材料を得ることができる、少なくとも1種の液体エチレン系不飽和単量体；並びに(C) 化学作用放射線によつて活性化することができる光開始剤系。この層は固体組成物であるが、最終の均一処理（これは、通常化学作用放射線に更に均一曝露することである）によつて固定又は破壊されるまで、結像曝露の前、その間及びその後成分は相互

拡散する。相互拡散は、外の場合には不活性である本発明の可塑剤中に配合することによつて更に促進させることができる。液体単量体の外に、この組成物は、固体組成物中相互拡散し、液体単量体と反応して予め形成された重合体材料の屈折率からシフトされた屈折率をもつ共重合体を形成することができる固体単量体成分を含有してよい。

この組成物の単量体の結像重合 (imaging polymerization) の結果としておこる屈折率のシフトは、この組成物の層中ホログラフによつて形成される格子のパラメーターから計算される屈折率変動として最もよく測定される。この測定は、図中例示される 30° ホログラフ格子系を使用して達成される。この系においては 488 nm 及び TEM_{00} において操作されるアルゴンイオンレーザー 10 がレーザービーム 12 を生じ、これは

いる、約 $1.0 \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの固体の光重合性層が被覆されている柔軟性、透過性のポリエチレンテレフタレート支持シートよりなるフィルムエレメントが調製される。このフィルムエレメントの1区分を切り、カバーシート（存在する場合に）を除去し、次にガラスの表面にカバーのない層の表面を手で積層することによつて 4×5 インチのガラスプレート上に取付ける。この層は固体であるが、その表面は、典型的には粘着性であり、ガラスの表面に容易に接着される。粘着がない場合には、熱及び圧力を使用してガラス基質の表面に光重合性層を積層してよい。典型的にはポリエチレンテレフタレートフィルム支持体は、積層物上そのまま残され、取扱及び露光操作の間層を保護する作用をする。

ガラスに取付けられた光重合性層 28 は、上述

鏡 14 及び光束エレベーター 16 によりアテューター 18 を通つてビームスプリッター 20 中に向けられ、そこでこのビームは、2つのほぼ等しいビームセグメント 22 に分けられる。各ビームセグメントは、鏡 24 によつて反射され空間フィルター 26 及びコリメーター 40 を通つて約 30° の角度でガラスに取付けられた試料 28 の平面中被写域に至り、その2等分線は、格子ホログラム 30 を形成するように試料 28 の平面にほぼ垂直である。格子 30 形成は、 He:Ne レーザー 34 からの 632.8 nm のビームをブラッグ角において曝露領域の中心を通すことによつて実時間で測定され、試料 28 によつてデフラクトされたレーザー光束 32 の強度が検出器 36 を用いてモニターされる。

本発明の実施においては、随意にはポリプロピレン、ポリエチレン、或いはポリエチレンテレフタレートカバーシートによつて保護されて

した 30° ホログラフィー格子系中評価され、その際発生するコリメーター処理された光束 38 の強度比は約 1 : 1 に保たれ、絶対強度は、光束 38 あたり $3 \sim 10\text{ mW/cm}^2$ の範囲である。各発生ビーム (emerging beam) 38 の直径は大体 1 cm である。光重合性層 28 は、 $50 \sim 600\text{ mJ/cm}^2$ の全露光に相当するビーム 38 の被写域で変調されたレーザー放射線に $4 \sim 32$ 秒露光される。この像露光の後約 1 分に、2つの発生ビームの一方を使用して格子を約 1 ~ 2 分間再露光して全光重合性層 28 にわたつて固定又は重合を完了させる。前に説明したとおり、 He:Ne レーザー 34 の非化学作用 632.8 nm のビーム 32 及び検出器 36 (これは、ストリップチャート記録計に連絡されている干涉モジュール 212 パワーメーターである) を使用して格子 30 の形成をモニターする。回折効率 (7) は、回折されたビーム強度 (I_{diff}) 对被膜を

通過した後の露光前の回折されていないビーム強度 (I_0) の比:

$$\eta = I_{\text{diff}}/I_0 \quad (1)$$

として計算される。被覆の厚さは、常用の厚さ測定系を使用して光硬化された試料について測定される。

記録された格子中屈折率変調は、コゲルニクのカップル放理論を使用して測定された回折効率及び被膜の厚さから計算され、それは非傾斜透過回折格子系については次の式になる:

$$M = \frac{\lambda \cos \theta_0 \sin^{-1}(\eta)^{1/2}}{\pi d} \quad (2)$$

式中 M = 屈折率変調

λ = 自由空間中プローブ放射線波長 (632.8 nm)

θ_0 = プローブ放射線と媒体の平面に垂直である線との間の記録媒体内の角度 ($\lambda = 632.8$ nm に対して $\theta_0 = 12.93^\circ$)

η = 格子の回折効率

ラインの空間頻度を有する透過格子から、632.8 nm のプローブ放射線を用いて測定された屈折率変調と定義される。この屈折率変調は、空間頻度が実質的に異なり、異なつたプローブ放射線を用いて測定される場合、或いは全体として異なつた測定操作、例えば干渉顕微鏡分析法の操作と対照的である。

本発明の改善された固体光重合性組成物は、使用可能な明るくかつ鋭い透過ホログラムを生じたが、この操作及び系を使用して計算すると少なくともほぼ 0.005 の屈折率変調 M を有する。

本発明の組成物においては、予め形成された重合体材料及び液体単量体は、予め形成された重合体材料か又は単量体の一方が置換又は非置換フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素、よりなる群からとられる1つ又は

d = 格子の厚さ

記録用媒体内のプローブビームの内角 $\theta_0 =$

12.93° は、スネルの法則:

$$\sin \theta_0 = n_0 \sin \theta_i \quad (3)$$

及び Bragg の法則:

$$2 \Lambda \sin \theta_0 = \lambda / n_0 \quad (4)$$

(式中 Λ はしきスレーシングであり、 n_0 は媒体の平均屈折率である) を使用してフィルム面に垂直である線と 488 nm の記録光束との間の外角 $\theta = 15^\circ$ から計算される。すべての計算において n_0 に対して 1.50 の値が使用される。

この特定された操作を使用して調製測定されたホログラフィーグレーティングは、典型的には \approx あたりほぼ 1000 ライン、即ち、 \approx あたり 900~1100 ラインの空間頻度を有する。本発明の目的に対しては、屈折率変調は、特定された操作によつて調製された、 \approx あたりほぼ 1000

それ以上の部分を有し、残りの成分がこれらの特定された部分を実質的に含まないように選択される。単量体がこれらの部分を含有する場合には、この光重合性の系は以下「単量体配向型系」(Monomer Oriented System) と称され、重合体材料がこれらの部分を含有する場合には、この光重合性の系は以下「結合剤配合型系」(Binder Oriented System) と称される。

本発明の安定、固体、光重合性組成物は、この「単量体配向型系」及び「結合剤配合型系」について更に詳細説明される。

単量体配向型系

単量体配向型系の単量体は、付加重合することができ、100 °C より高い沸点を有する液体、エチレン系不飽和化合物である。この単量体は、フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩

素、並びに臭素よりなる群からの置換分を含有する。この単量体は、少なくとも1つの上記の部分含有し、単量体が液体で保たれるかぎり、この群の同一又は異なる部分の2つ又はそれ以上を含有してよい。この基に均等と企図されているのは、光重合性の層中単量体が液体かつ拡散性で保たれるかぎり、置換分が低級アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、アミノ、アミド、イミド又はそれらの組合せであつてよい置換された群である。単一の単量体として、又はこの型の液体単量体と組合せて使用することができる適当な単量体は、スチレン、2-クロロスチレン、2-プロモスチレン、メトキシスチレン、アクリル酸フェニル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、アクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシ

エチル、フェノールエトキシレートアクリレート、アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-(1-ナフチロキシ)エチル、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート又はジメタクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロ-

ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、ジフェノール酸のジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、ベンゾキノンモノメタクリレート、並びにアクリル酸2-(β-(N-カルバジル)プロピオニロキシ)エチルを包含するが、これらに限定されない。

本発明の単量体配向型系中使用するために特に好適な液体単量体は、アクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、アクリル酸フェノールエトキシレートアク

リレート、アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、並びにアクリル酸2-(1-ナフチロキシ)エチルである。

本発明において有用である単量体は液体であるが、それらはN-ビニルカルバゾール；H.カモガワらにより Journal of Polymer Science :

Polymer Chemistry Edition, 18巻, 9~18頁

(1979)に開示されているようなエチレン系不飽和カルバゾール単量体；アクリル酸2-ナフチル；アクリル酸ペンタクロロフェニル；アクリル酸2,4,6-トリプロモフェニル、ビスフェノール-Aジアクリレート；アクリル酸2-(2-ナフチロキシ)エチル；並びにN-フェニル

マレイミドのような第2の固体単量体と混合して使用してよい。

単量体配向型系の溶媒可溶性重合体材料又は結合剤は、フェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフチロキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、並びに臭素よりなる群からの置換分を実質的に含まない。

この類の適当な結合剤は、溶媒可溶性の熱可塑性重合体であるが、単独でか又は互に組合せて使用することができ、次のものを包含する：アクリレート及びアルファ-アルキルアクリレートエステル及び酸性重合体及びインターポリマー、例えば、ポリメタクリル酸メチル及びポリメタクリル酸エチル；ポリビニルエステル、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル及び加水分解型ポリ酢酸ビニル；エチレン/酢酸ビ

ニル共重合体；飽和及び不飽和ポリウレタン；ブタジエン及びイソプレン重合体及び共重合体及び分子量4,000~100,000の平均分子量を有するポリグリコールの高分子量ポリ酸化エチレン；エポキシ化物、例えば、アクリレート又はメタクリレート基を有するエポキシ化物；ポリアミド、例えば、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジバミド；セルロースエステル、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート及びセルロースアセテートブチレート；セルロースエーテル、例えば、メチルセルロース、並びにエチルセルロース；ポリカーボネート；並びにポリビニルアセタール、例えば、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール。適当な結合剤として機能する酸含有重合体及び共重合体は、米国特許3,458,311中及び米国特許4,273,857中に開示されている

ものを包含する。並びに米国特許4,293,635中開示されている両性重合体結合剤（これらのおのおのは、参考文献として明細書中に組入れられる）。

本発明の単量体配向型系中使用するのに特に好適な結合剤は、セルロースアセテートラクトール重合体；ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル/メタクリル酸及びメタクリル酸メチル/アクリル酸共重合体を含むアクリル系重合体及びインターポリマー、メタクリル酸メチル/アクリル酸又はメタクリル酸C₂~C₄アルキル/アクリル酸又はメタクリル酸の3元重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアセタール；ポリビニルブチラール；ポリビニルホルマール；並びにそれらの混合物である。

結合剤配向型系

結合剤配向型系の単量体は、付加重合するこ

とができ、100℃より高い沸点を有する液体、エチレン系不飽和化合物である。この単量体は、フェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフチロキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素及び臭素よりなる群からとられる部分を実質的に含まない。単一の単量体としてか又は他の単量体と組合せて使用することができるこの型の適当な単量体は、次のものを包含するが、それに限定されない：アクリル酸ヒューパテル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコール

ジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート及び米国特許3380831中開示されている類縁化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパンジアクリレート(462)、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオールジメタク

リレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、フマル酸ジアリル、アクリル酸1H,1H-パーフロオクチル、メタクリル酸1H,1H,2H,2H-パーフロオクチル、並びに1-ビニル-2-ピロリジノン。

上記のエチレン系不飽和単量体の外に、この光硬化性の層は、一般に少なくとも分子量300の分子量を有する、1種又はそれ以上の遊離ラジカル開始型、連鎖生長性、付加重合可能、エチレン系不飽和化合物も含有することができる。この型の好適な単量体は、2~15の炭素原子のアルキレングリコール又は1~10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールから製造されるアルキレン又はポリアルキレング

リコールジアクリレート、並びに米国特許2927022中開示されているもの、例えば、特に末端結合として存在する時、複数の付加重合可能なエチレン結合を有するものである。

本発明の結合剤配向型系中使用するのに特に好適な液体単量体は、デカンジオールジアクリレート、アクリル酸イソ-ボルニル、トリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、アクリル酸エトキシエトキシエチル、エトキシ化トリメチロールプロパンのトリアクリレートエステル、並びに1-ビニル-2-ピロリジノンを含む。

結合剤配向型系中有用である単量体は液体であるが、それらは、同じ型の第2の固体単量体、例えばN-ビニルカプロラクタムと混合して使用してよい。

結合剤配向型系の溶媒可溶性重合体材料又は結合剤は、その重合体構造中フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチロキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素及びそれらの混合物よりなる群からとられる部分を有する。この群に均等と企図されているのは、結合剤が溶媒可溶性及び熱可塑性で保たれるかぎり、置換分が低級アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、アミド、イミド又はそれらの組合せであつてよい置換された群である。この部分は、重合体結合剤を構成する単量体単位の一部を形成してよく、或いは予め製造された重合体又はインターポリマー上グラフトされてよい。この型の結合剤は、単独重合体であつてよく、或いは2つ又はそれ以上の別の単量体単位のインターポリマー(ただし単量体単位の少なくとも1つは、上に挙げた

部分のうち1つを含有する)であつてよい。

溶媒可溶性、熱可塑性重合体又はインターポリマーであるこの類の適当な結合剤は、単独でか又は互に組合せて使用することができ、次のものを包含する：ポリスチレン重合体、並びに例えば、アクリロニトリル、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステルとの共重合体；塩化ビニリデン共重合体、例えば、塩化ビニリデン/アクリロニトリル；ビニリデンクロリド/メタクリレート及び塩化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体；ポリ塩化ビニル及び共重合体、例えば、ポリビニルクロリド/アセテート；ポリビニルベンザル合成ゴム、例えば、ブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、メタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1,3重合体、

塩素化ゴム、並びにスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソプレン/スチレンブロック共重合体；コポリエステル、例えば、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中 n は、2~10の整数である)のポリメチレングリコール、並びに(1)ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸及びテレフタル酸、(2)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸、(3)テレフタル酸及びセバシン酸、(4)テレフタル酸及びイソフタル酸の反応生成物から製造されたもの、並びに(5)該グリコール及び(1)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸及び(II)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸及びアジピン酸から製造されたコポリエステルの混合物；セルロースエーテル、例えば、エチルベンジルセルロース；ポリN-ビニルカルバゾール及びその共重合体；並びにH.カモガワらにより Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry

Edition, 18巻, 9~18頁(1979)中開示されているようなカルバゾール含有重合体。

結合剤配向型系中に使用するのに特に好適な結合剤は、ポリスチレン、ポリ(スチレン/アクリロニトリル)、ポリ(スチレン/メタクリル酸メチル)、並びにポリビニルベンザル及びそれらの混合物を包含する。

化学作用放射線によつて活性化可能な同じ光開始剤系を、単量体配向型系か又は結合剤配向型系の一方において使用してよい。典型的にはこの光開始剤系は、光開始剤及び特殊な用途を有する区域、例えば、近紫外域及びレーザーが発生する可視スペクトル域中にスペクトル反応を延ばす増感剤を含有する。

化学作用光によつて活性化可能であり、185℃以下において熱不活性である、適当な遊離ラジカル発生付加重合開始剤は、共役炭素環状環

系中2つの環内炭素原子を有する化合物である置換又は非置換多核キノン、例えば、9,10-アンスラキノン、1-クロロアンスラキノン、2-クロロアンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-三級-ブチルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナンスレンキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、2,3-ベンズアンスラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1,4-ジメチルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、2-フェニルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、アンスラキノンアルファ-スルホン酸のナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアンスラキノン、レテネキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセンキノン、並びに1,2,3,4-テトラヒドロベンズ

(a) アンスラセン-7,12-ジオンを包含する。同じく有用である他の光開始剤(中には85℃の温度において熱活性であるものがあるが)が米国特許2,760,863中記載され、ベンゾイン、ピペロイン、アシロインエーテル、例えば、ベンゾインメチル及びエチルエーテルのような隣接ケトアルドニルアルコール; α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾイン及び α -フェニルベンゾインを含む、 α -炭化水素置換芳香族アシロインを包含する。米国特許2,850,445; 2,875,047; 3,097,096; 3,074,974; 3,097,097; 3,145,104 及び 3,579,339 中開示されているもののような、光還元性色素及び還元剤; 並びにフェナジン、オキサジン、並びにキノロン類の色素; ミチユラーのケトン、ベンゾフェノン; 米国特許: 3,427,161; 3,479,185; 3,549,367; 4,311,783; 4,622,286; 並びに 3,784,557 中

メトキシフェニル-、2量体(そのおのものは、典型的には水素ドナー、例えば、2-メルカプトベンズオキサゾールと共に使用される)を包含する。

光開始剤と共に有用である増感剤は、メチレンブルー及び米国特許3,554,753; 3,563,750; 3,563,751; 3,647,467; 3,652,275; 4,162,162; 4,268,667; 4,351,893; 4,454,218; 4,535,052; 並びに 4,565,769(そのおのものは、参考文献として明細書に組入れられる)中に開始されているものを包含する。

好適な増感剤は次のものを包含する:

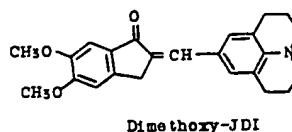
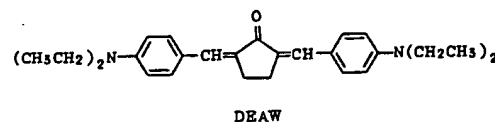
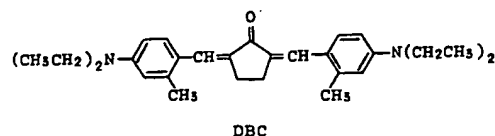
DBC、即ち、シクロヘキサノン、2,5-ビス{(4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル)メチレン};

DEAW、即ち、シクロペンタノン、2,5-ビス{(4-(ジエチルアミノ)フェニル)メチレ

記載されている水素ドナーと共に2,4,5-トリフェニルイミダゾイル2量体を開始剤として使用することができる。色素増感光重合は、Adv. in Photochemistry, 13巻, D.H. グオルマン, G.S. ハモンド及びK. ゴリニツク編、 Wiley-Interscience, ニューヨーク, 1989, 427~487 頁中 D.F. イートンによる「色素増感光重合」中に見出すことができる。同様に米国特許4,341,860号のシクロヘキサジエノン化合物が開始剤として有用である。好適な光開始剤は、CDM-HABI、即ち、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ビス(α -メトキシフェニル)イミダゾール2量体; α -Cl-HABI、即ち、1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(α -クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-; 並びに TCTM-HABI、即ち、1H-イミダゾール、2,5-ビス(α -クロロフェニル)-4-3,4-ジ

ン; 並びに

ジメトキシ-JDI、即ち、1H-インデン-1-オン、2,3-ジヒドロ-5,6-ジメトキシ-2-((2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[1,3]キノリジン-9-イル)メチレン)-、これらはそれぞれ次の構造を有する:

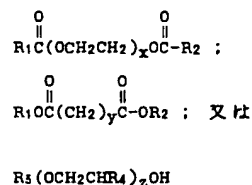


本発明の固体光重合性組成物は、結像した組成物の屈折率変動を増強するために可塑剤を含有してよい。可塑剤は、典型的には組成物の重量でおよそ2%～およそ25%、好適には5%～およそ15重量%の変動量で使用されてよい。適当な可塑剤は、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ポリ(プロピレングリコール)、トリ酪酸グリセリル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジエチル、ス

ト、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、アジピン酸ジエチル、ブリジュ®30及び隣酸トリス(2-エチルヘキシル)である。同様に、セルロースアセテートブチレートが結合剤である「単量体配向型系」中トリエチレングリコールジカプリレート、アジピン酸ジエチル、ブリジュ®30、並びに隣酸トリス(2-エチルヘキシル)が好適である。

均等な結果を生じる他の可塑剤は、当該技術熟練者に明らかであり、本発明に従って用いられてよい。可塑剤及び単量体の混合物が液体で保たれるかぎり、固体単量体が存在する場合には、可塑剤を液体単量体のうち若干又は全部と置換してよいことが認められる。光重合体中使用される他の常用の成分を、所望の場合には本発明の組成物及びエレメントと共に利用してよい。上記の成分は次のものを包含する：光学的

ベリン酸ジブチル、隣酸トリブチル、隣酸トリス(2-エチルヘキシル)、ブリジュ(Brij)®30(C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₄OH)、並びにブリジュ®35(C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)₂₀OH)を包含する。これら可塑剤の多くは次の一般式によつて表わすことができる：



(式中R₁及びR₂のおおのほは、1～10の炭素原子のアルキル基である；R₃は、H又は8～16の炭素原子を有するアルキル基であり、R₄は、H又はCH₃である；xは1～4である；yは2～10であり、zは1～20である)。単純セルロースアセテート系中使用するのに特に好適な系は、トリエチレングリコールジカプリレ-

増白剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、水素ドナー、酸素スカベンジャー及びはく離剤。

本発明の方法中有用な光学的増白剤は、ヘルドの米国特許3,854,950(参考文献として明細書に組入れられる)中開示されているものを包含する。好適な光学的増白剤は、7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1',3',5'-トリアジン-4'-イル)アミノ3-フェニルタマリンである。本発明中有用な紫外線吸収剤も、ヘルドの米国特許3,854,950中開示されている。

有用な熱安定剤は次のものを包含する：ヒドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキル及びアリール置換ヒドロキノン及びキノン、三級ブチルカタコール、ピロガロール、レジン酸銅、ナフチルアミン、ペーターナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-三級ブチルp-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、

ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トル
キノン及びクロラニール。バソスの米国特許
4,168,982 (参考文献として明細書に組入れら
れる) 中記載されているジニトロソ2量体も有
用である。普通は光重合性組成物の貯蔵の不安
定性を増大させるために熱重合阻止剤が存在す
る。

この光重合性組成物中連鎖移動剤として有用
である水素ドナー化合物は次のものを包含する:
2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メル
カプトベンゾチアゾール等; 並びに種々の型の
化合物、例えば、マツクラチユランの米国特許
3,390,996のカラム12、18~58行(参考
文献として明細書に組入れられる) 中開示され
ている(a)エーテル、(b)エステル、(c)アルコール、
(d)アリル系又はベンジル系水素ドナーを含有す
る化合物、(e)アセタール、(f)アルデヒド及び(g)

アミド。

はく離剤として有用であることが見出されて
いる化合物は、パウアーの米国特許4,324,010
(参考文献として明細書に組入れられる) に記
載されている。有用なはく離剤はポリカプロラ
クトンである。

光重合性組成物中の成分の量は、光重合性の
層の全重量を基にして一般に次の百分率の範囲
内である: 単量体、5~60%、好適には15
~50%; 開始剤0.1~10%、好適には1~5%;
結合剤、25~75%、好適には45~65%;
可塑剤、0~25%、好適には5~15%; 並
びに他の成分0~5%。

本発明は、次の実施例について更に説明され
る。

一般操作

試料の調製

可視増感剤、別に示されないかぎり DEAW の
ない被覆溶液を黄色又は赤色光下に調製した。
可視増感剤の添加後、溶液及び得られた被覆に
ついての全操作を赤色光下でのみ実施した。そ
れらを光から更に保護するために、溶液は、こ
れを色のびんの中で調製、貯蔵された。溶液は、
溶液に成分を添加し、次にそれらが完全に溶解
するまで機械攪拌機で混合することによつて調
製された。使用された溶媒は次のものであつた:
ジクロロメタン; ジクロロメタン(80~85
重量%)、クロロホルム(10%)及びメタノ
ール(5~10%)の混合物; 或いはジクロロ
メタン(90~92%)及び2-ブタノン(8
~10%)。使用直前に酸化アルミニウム(活
性-1)上クロマトグラフ処理された単量体
TDAを除いて、すべての溶液の成分は、精製す
ることなしに製造者から受取つたまま使用さ

れた。

ドクターナイフ、50~75℃にセツトされ
た12フィートのドライヤー、並びにラミネー
ターステーションを備えたタルボーイ (Talboy)
のコーターを使用して8 fpmのウェブ速度でポ
リエチレンテレフタレート(クロナール (Cro-
nar)® C72又は400Dマイラー (Mylar)®) の透明
フィルム支持体上に溶液を被覆した。乾燥後被
覆に1ミルのポリプロピレンのカバーシートを
積層した。被覆の試料は、使用されるまで黒色
ポリエチレンの袋中に室温で貯蔵された。試料
の調製の際使用された化学成分の同定は、以下
の「化学名を用語解」に含まれる。

試料の評価

被覆されたフィルムの断片を切り、カパーシ
ートを除き、次にガラスの表面に粘着性の被覆
を直接手で積層することによつて4×5インチ

のガラスプレート上に取付けた。ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体はそのまま残し、取扱い及び露光操作の間被膜の保護として役立たせた。

一連のホログラフィー回折格子を記録し、その効率を決定することによつてガラスに取付けた被膜を評価した。488 nm及びTEMooにおいて操作されるアルゴンイオンレーザーの2つの干渉コリメーター処理ビームの交差における化学作用露光によつて格子が得られた。図参照。ビーム強度比はおよそ1:1に保たれ、絶対強度は3~10 mW/cm²の範囲であつた。各光束の直径はおよそ1 cmであつた。露光時間は、系によつて異なるが、およそ1秒~数分の範囲であり、125~2000 mJ/cm²の全露光に相当した。上述した露光の1分後、この2つの488 nmのレーザービームの一方を使用して各格子に1~2分

の固定露光を加えた。格子の形成は、ブラッグ角において露光領域の中心に632.8 nmのHe:Neレーザービームを通すことによつて実時間で測定された。He:Neレーザービームの強度は、ストリップチャートレコーダーに連結されている干渉モデル212パワーメーターを用いてモニターされた。このようにして得られたグレーティングは、■あたりおよそ1000ライン、即ち、■あたり900~1100ラインの空間ライン頻度を有している。回折効率(η)は、被膜を通過した後の露光前の回折されていない光束強度(I_0)に対する回折されたビーム強度(I_{diff})の比:

$$\eta = I_{diff} / I_0$$

として計算された。一連の露光時間を使用し、最大 η を決定することができた。スローン(Slomo) DEKTAK 3030 表面プロファイルモニタリング系か又はブラウン及びシャープ(Brown and Sharpe)モ

デル975電子コンパレーターの一方を使用して光硬化された試料について被膜の厚さを測定した。

各試料について、前に説明されたコグレルニクのカップル波理論を使用して測定された回折効率及び被膜の厚さから記録されたグレーティング中屈折率変動を計算した。

化学名の用語解

BHT	2,6-ジ-三級ブチル-4-メチルフェノール
CAB	セルロースアセテートブチレート
カルボセットXL-27 (Carbaset)	ポリ(メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸)重量平均分子量40000、酸価80、T _g 53℃
カルボセット525	ポリ(メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸)重量平均分子量200000、酸価80、T _g 37℃

o-CL-HABI	1,1'-ビス(4-ヒドロキシ-2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-; CAS1707-68-2
CPA	アクリル酸p-クロロフェニル
CP19-Y	90:10ポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸)
DDA	1,10-デカンジオールジアクリレート
DEAW	ジクロロペンタノン、2,5-ビス[(4-(ジエチルアミノ)フェニル)メチレン]; CAS 38394-53-5
ジメトキシ-JDI	1H-インデン-1-オン、2,3-ジヒドロ-5,6-ジメトキシ-2-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[1,4]キノリジン-9-イル)メチレン-; CAS80867-05-6
エルバサイト®2008 (Elvacite)	98:2ポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸); 分子量=25000
エルバサイト®2051	ポリ(メタクリル酸メチル); 分子量=350000
1H,1H-PFOA	アクリル酸1H,1H-パーフルオロオクチル

1H, 1H, 2H, 2H- PFOMA	メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H- フルオロオクチル
MHQ	4-メトキシフェノール
MBO	2-メルカプトベンズオキサゾール; 2-ベンズオキサゾールチオール; CAS 2382-96-9
NVC	N-ビニルカルバゾール; 9-ビニ ルカルバゾール; CAS 1484-13-5
PA	アクリル酸フェニル; 2-プロペン 酸、フェニルエステル; CAS 937- 41-7
POEA	アクリル酸 2-フェノキシエチル; CAS 48145-04-6
TCTM-HABI	1H-イミダゾール、2,5-ビス (o-クロロフェニル)-4-(3,4- ジメトキシフェニル)-、2量体; CAS 79070-04-5
TDC	トリエチレングリコールジカプリレ ート; CAS 106-10-5
TDA	トリエチレングリコールジアクリレ ート; CAS 1680-21-3
TMPEOTA	エトキシ化トリメチロールプロパ ンのトリアクリレートエステル; CAS 28961-43-5

TMPTMA トリメチロールプロパントリメタ
クリレート; 2-エチル-2-(ヒド
ロキシメチル)-1,3-プロパンジ
オールトリメタクリレート; CAS
3290-92-4

対照例 A ~ I

次の例は、セルロースアセテートブチレート
結合剤(イーストマン CAB 531-1)、ヘキサア
リールビイミダゾール/色素-増感剤開始剤系
及び種々の単量体を使用する代表的な先行技術
の組成物を例示する。

次のとおり一般操作に従って光重合性組成物
を調製した: 78g のジクロロメタン、12.5g
(固体の 5.4%) の CAB 531-1、11.5g (46.4%)
の単量体、0.45g (1.89%) の MBO、0.3g (1.29
%) の o-CL-HABI、0.07~0.28% の DEAW (厚
さによつて変わる) 及びジクロロメタン 1 mL に溶
解した 0.0025g の BHT。

これらの組成物は、一般操作に従って評価さ

れた。得られたホログラフィー回折格子につい
て測定した屈折率変動及び回折効率を下表に示
す。

対照例	単量体	屈折率変動 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE (%)
A	トリエチレングリコール ジアクリレート	0.24	14	3.0
B	トリエチレングリコール ジアクリレート	0.28	38.1	27
C	トリエチレングリコール ジアクリレート	0.30	66.3	78
D	トリエチレングリコール ジメタクリレート	0.27	49.5	39
E	ジエチレングリコールジ アクリレート	0.30	49.5	48
F	デカンジオールジアクリ レート	0.18	50.8	21
G	アクリル酸エトキシエ チル	0.13	48.8	10
H	トリメチロールプロパン トリアクリレート	0.24	53.3	37
I	アクリル酸イソ-ボルニル	0.20	53.8	27

対照例 J ~ O

次の例は、その中で使用される重合体結合剤
及び不飽和単量体が共に 1 つ又はそれ以上のフ
ェニル又はフェノキシ基を有する組成物を例示
する。対照例 A ~ I の場合のようにして被覆組
成物を調製、評価した。

一般操作に従ってこれらの組成物を評価した。
得られたホログラフィー回折格子について測定
した屈折率変動及び回折効率値を下表に示す。

対照例	単量体	変動(X100)	厚さ	DE (%)
ポリ(スチレン)結合剤				
J	アクリル酸 2-フェノキ シエチル	0.52	30.5	52
70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)				
K	アクリル酸 2-フェノキ シエチル	0.16	60.9	23
L	アクリル酸 2-フェニル エチル	0.28	20.3	8
75:25ポリ(スチレン-アクリロニトリル)				
M	アクリル酸 2-フェノキ シエチル	0.31	64.8	71.5
N	メタクリル酸 2-フェニ ルエチル	0.46	20.3	21
O	メタクリル酸 2-フェニ ルエチル	0.15	22.9	3

例 1

この例は、CAB 結合剤、ヘキサアリアルビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びに POEA 単量体を使用する有用な組成物を例示する。

次のとおり上に示した一般操作に従って光重合性組成物を調製した：7.8g のジクロロメタン、1.25g (固体の 50.4%) の CAB-531-1、1.15g (46.3%) の POEA、0.45g (1.8%) の MBO、0.3g (1.2%) の TCTM-HABI、0.070g (0.3%) の DEAW、並びにジクロロメタン 1 mL に溶解した 0.0025g (0.01%) の MHQ。

この組成物を上述した一般操作に従って評価した。この組成物の 1.2 ミクロンの被膜は、測定された反射率変調 0.010 を有していた。同じ組成物の 1.7 ミクロンの被膜は、0.010 の測定された屈折率変調を有していた。

例 2

並びに測定された屈折率変調を下に示す。

対照例 A ~ I に比して大きく改善された屈折率変調がこれらの例において達成されたことを見ることができる。

例	単量体	屈折率変調 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE(%)
CAB 型 531-1				
1	POEA	1.0	11.2	30
	POEA	1.1	17.3	70
2	POEA	1.0	23.1	84
3	メタクリル酸 2-フェノキシエチル	0.77	13.5	24
	メタクリル酸 2-フェノキシエチル	0.55	22.6	35
4	アクリル酸 2-(p-クロロフェノキシ)エチル	1.0	12.7	36
	アクリル酸 2-(p-クロロフェノキシ)エチル	1.1	23.1	90
5	アクリル酸 p-クロロフェニル	1.1	18.8	72
6	アクリル酸 2-フェニルエチル	0.55	18.8	25
7	アクリル酸フェニル(PA)	0.96	11.7	29.5

0.070g の DEAW の代わりに DEAW 0.040g を含有したことを除いて、例 1 の組成物に類似の組成物の 2.3 ミクロンの被膜は、0.010 の測定された屈折率変調を有していた。

例 3 ~ 14

これらの例は、CAB 結合剤、ヘキサアリアルビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びに他の光重合性単量体を使用する他の有用な組成物を例示する。

POEA の代わりに他の光重合性単量体のいくつか、並びに CAB の他の等級を用いて例 1 の操作に従い、本発明の実施の際のそれらの有用性を例示した。例 3 及び 4 における組成物は、DEAW 0.070g を含有していた；例 5 ~ 11 における組成物は、DEAW 0.040g を含有していた；又例 12 及び 13 における組成物は、DEAW 0.017g を含有していた。使用された単量体及び結合剤、

例	単量体	屈折率変調 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE(%)
CAB 型 531-1				
8	80% POEA-20% 2,4,6-トリプロモ PA	1.3	19.3	90
9	80% POEA-20% アクリル酸 2-ナフチル	1.3	8.9	31
	80% POEA-20% アクリル酸 2-ナフチル	1.4	11.7	57
10	80% POEA-20% アクリル酸 2-ナフチル	1.4	21.3	100
	80% POEA-20% ペンタクロロ PA	1.2	19.1	85
11	63% POEA-37% NVC	1.5	9.7	47
	63% POEA-37% NVC	1.5	10.9	53
12	85% POEA-15% NVC	1.5	8.1	33
	85% POEA-15% NVC	1.5	10.2	49
CAB 型 551-0.2				
13	POEA	1.0	21.3	80
CAB 型 553-0.4				
14	POEA	0.58	24.4	43

例 15~19

これらの例は、結合剤としてポリ(メタクリル酸メチル)及びその共重合体、ヘキサアリールビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びに POEA 単量体を使用する他の有用な組成物を例示する。

次の表中示された結合剤が使用されたことを除いて、例 1 の操作に従った。これらの例における組成物は、すべて DEAW 0.017 ϕ を含有していた。測定された屈折率変調は、対照例 A~I におけるより有意に高かった。

例	結 合 剤	屈折率変調 (X100)	厚 さ (ミクロン)	DE(例)
15	エルバサイト®2008	0.81	27.9	83
16	CP-19Y	1.0	20.1	74
17	エルバサイト®2051	1.0	24.1	84
18	カルゴセット®XL-27	0.57	28.0	53
19	カルゴセット® 525	0.89	29.2	94

例 22

DDA 単量体と共に結合剤としてポリ(スチレン-アクリロニトリル)が使用されたことを除いて例 1 の操作に従った。この組成物は、DEAW 0.040 ϕ を含有していた。

例	結 合 剤	屈折率変調 (X100)	厚 さ (ミクロン)	DE(例)
20	ポリ(スチレン)	1.1	23.4	92
21	70:30 ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)	0.90	27.9	92
22	75:25 ポリ(スチレン-アクリロニトリル)	1.1	25.4	97

例 23~25

これらの例は、ポリ(スチレン)結合剤と共に異なつた単量体を使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(スチレン)、 $M_n=114,000$ 、 $M_w=304,000$ が使用され、種々の他の光重合性単量体を使用したことを除いて例 1 の操作に従った。

例 20~22

これらの例は、アカンジオールジアクリレート (DDA) 単量体及びフェニル基を含有する種々の結合剤が使用される有用な組成物を例示する。屈折率変調値は次の表に示され、対応する対照例 E 及び J~O におけるより有意に高い。

例 20

ポリ(スチレン)、 $M_n=114,000$ 、 $M_w=304,000$ を結合剤として使用し、DDA を光重合性単量体として使用したことを除いて例 1 の操作に従った。

例 21

ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)(70:30)、 $M_n=108,000$ 、 $M_w=233,000$ を結合剤として使用したことを除いて例 1 の操作に従った。光重合性単量体は DDA であつた。この組成物は、DEAW 0.017 ϕ を含有していた。

これらの例における組成物は、すべて DEAW

0.017 ϕ を含有していた。使用された単量体及び測定された屈折率変調を次の表に示す。これらの結果が対照例よりすぐれている(例えば、例 25 対対照例 I) ことを見ることができる。

例	単 量 体	屈折率変調 (X100)	厚 さ (ミクロン)	DE(例)
23	80% DDA-20% 1H, 1H-PFOA	0.94	20.8	70
24	80% DDA-20% 1H, 1H, 2H, 2H-PFOA	0.98	26.2	93
25	アクリル酸イソボルニル	0.68	22.9	51

例 26~30

これらの例は、70:30 ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)結合剤と共に異なつた単量体を使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)(70:30)、 $M_n=108,000$ 、 $M_w=$

23.5000が使用され、種々の他の光重合性単量体を使用されたことを除いて例1の操作に従った。例26~28における組成物は、DEAW 0.040gを含有していた；例29~30における組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。使用された単量体及び測定された屈折率変動を次の表に示す。これらの結果は、対照例、特に対照例A、D、E、I、K及びLよりすぐれている。

例	単量体	屈折率変動 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE%
26	トリエチレングリコールジアクリレート	0.90	23.9	78.5
27	ジエチレングリコールジアクリレート	0.86	22.1	67.5
28	トリエチレングリコールジメタクリレート	0.67	18.3	34
29	アクリル酸イソボルニル	0.65	27.9	64
30	TMPEOTA	0.52	21.1	28
例	31~36			

例	単量体	屈折率変動 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE(%)
33	80% DDA-20% 1H, 1H-PFOA	1.2	20.8	90
34	トリエチレングリコールジメタクリレート	0.62	24.4	48.5
35	アクリル酸エトキシエチル	1.3	20.3	93
36	アクリル酸イソボルニル	0.68	28.2	69

例 37

この例は、異なつた色素増感剤が使用される場合の、70:30ポリ(ステレン-メタクリル酸メチル)結合剤、ヘキサアリアルピイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びにTDA単量体を使用する有用な組成物を例示する。

ジクロロメタン88g中次のものを溶解した：15.0g(50.4%)のポリ(ステレン-メタクリル酸メチル)、11.5g(44.5%)のTDA、0.45g(1.7%)のMBO、0.8g(3.1%)のTCTM-

これらの例は、75:25ポリ(ステレン-アクリロニトリル)結合剤と共に異なつた単量体を使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(ステレン-アクリロニトリル)(75:25)が使用され、種々の他の光重合性単量体を使用されたことを除いて例1の操作に従った。例31~32における組成物は、DEAW 0.040gを含有していた；例33~36における組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。使用された単量体及び測定された屈折率変動を次の表に示す。これらの結果は、対照例、特に対照例A、D、E、I、M、N及びOよりすぐれている。

例	単量体	屈折率変動 (X100)	厚さ (ミクロン)	DE(%)
31	トリエチレングリコールジアクリレート	1.1	19.3	75.5
32	ジエチレングリコールジアクリレート	0.93	24.6	84

HABI、0.066g(0.3%)のジメトキシ-JDI、並びに95%ジクロロメタン-5%メタノール1mLに溶解した0.0025(0.01%)のMHQ。例1に記載した操作によつてこの組成物を評価した。0.054の屈折率変動が測定された。

例 38

この例は、増感色素及びアミンを使用して光重合を開示させる有用な組成物を例示する。

95%ジクロロメタン-5%メタノール88gに次のものを溶解した：13.9g(53.8%)の70:30ポリ(ステレン-メタクリル酸メチル)、11.5g(44.5%)のTDA、0.35g(1.36%)のN-フェニルグリシン、0.066g(0.3%)のアクリジンオレンジ、並びに95%ジクロロメタン-5%メタノール1mLに溶解した0.0025(0.01%)のMHQ。

例1に記載された操作によつてこの組成物を

評価した。0.0054の屈折率変動が測定された。

例 39~40

これらの例は、TDA可塑剤、POEA単量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する組成物である。

下に表示されるとおり、各々異なつた量のTDC及びPOEAを含有し、各々2.67gのCAB 531-1 (4.48%)、0.24gのTCTM-HABI (4.0%)、0.12gのMBO (2.0%)、0.0030gのDEAW (0.05%)、0.0006gのMHQ (0.01%)、1.9gの2-ブタノン、並びに17.09gのジクロロメタンを含有する2種の処方調製した。これらの処方調製は、ドクターナイフが4ミルの間隙を有し、ドライヤーが40~50℃においてセットされたことを除いて、例1におけるように被覆、評価された。屈折率変動は、TDC可塑剤を含有しない対応する例1及び2の場合より大きい。

例 41~42

これらの例は、TDC可塑剤、CPA単量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する有用な組成物である。

下に表示されるとおり、各々の異なつた量のTDA及びCPAを含有し、各々5.34gのCAB 531-1 (4.48%)、0.48gのTCTM-HABI (4.0%)、0.24gのMBO (2.0%)、0.0060gのDEAW (0.05%)、0.0012gのMHQ (0.01%)、3.8gの2-ブタノン、並びに34.18gのジクロロメタンを含有する2種の処方調製した。例39~40に記載されているとおりこれらの処方を被覆、評価した；結果は下の表に示される。屈折率変動は、TDC可塑剤を含有しない対応する例5の場合より大きい。

例	単量体グラム数 (重量%)	可塑剤グラム数 (重量%)	厚さ (ミクロン)	DE (g)	屈折率変動 (X100)
39	POEA, 2.6 (4.4%)	TDC, 0.30 (5%)	9.32	28%	1.2
40	POEA, 2.0 (3.4%)	TDC, 0.90 (15%)	8.95	37%	1.4
41	CPA, 5.3 (4.4%)	TDC, 0.60 (5%)	6.27	16%	1.3
42	CPA, 4.1 (3.4%)	TDC, 1.80 (15%)	5.89	18%	1.5

例 43

この例は、TDC可塑剤、POEA単量体、NVC単量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する有用な組成物である。

8.06gのCAB 531-1 (4.48%)、5.58gのPOEA (3.1%)、1.08gのNVC (6.0%)、2.70gのTDC (15%)、0.18gのTCTM-HABI (1.0%)、0.36gのMBO (2.0%)、0.040gのDEAW (0.22%)、0.0018gのBHT (0.01%)、4.56gの2-ブタノン、並びに52.4gのジクロロメタンを含有する処方調製した。例39~40に記載されているとおりこの処方を被覆、評価した；結果は次のとおりである：

被覆厚さ：8.96ミクロン

回折効率：72%

インテックス変動×100：2.2 (例11~12より大きい)

例 44~48

これらの例は、TDA単量体及びCAB 531-1結合剤を含有する組成物中TDC可塑剤の濃度効果を示す。

下に記載されるとおり、各々異なつた量のTDC及びTDAを含有し、各々12.6gのCAB 531-1 (54.8%)、0.23gのTCTM-HABI (1.0%)、0.46gのMBO (2.0%)、0.0104gのDEAW (0.045%)、0.0023gのMHQ (0.01%)、3.85gのメタノール、7.7gのクロロホルム、並びに65.45gのジクロロメタンを含有する5種の処方調製した。例1に記載されているとおりこれらの処方を被覆、評価した：結果は次の表に示される。

例	TDCグラム数 (重量%)	TDAグラム数 (重量%)	厚さ (ミクロン)	DE(%)	屈折率変動 (X100)
44	0.00 (0.0%)	9.66 (42%)	47.8	25	0.22
45	2.30 (10%)	7.36 (32%)	54.0	51	0.29
46	3.45 (15%)	6.21 (27%)	52.1	97	0.52
47	4.60 (20%)	5.06 (22%)	53.8	66	0.35
48	5.75 (25%)	3.91 (17%)	53.2	54	0.30

のTCTM-HABI (1.0%)、2.4gのMBO (2.0%)、0.054gのDEAW (0.045%)、0.012gのMHQ (0.01%)、3.8gのメタノール、3.8gのクロロホルム、並びに30.4gのジクロロメタンを含有する処方調製した。例1に記載されているとおりこの処方を被覆、評価した：結果は下に示される。

例 51

65.76gのCAB 381-20 (54.6%)、31.4gのTDA (27%)、17.5gのTDC (15%)、1.2gのTCTM-HABI (1.0%)、2.3gのMBO (2.0%)、0.052gのDEAW (0.045%)、0.012gのMHQ (0.01%)、3.7gのメタノール、3.7gのクロロホルム、並びに30.1gのジクロロメタンを含有する処方調製した。例1に記載されているとおりこの処方を被覆、評価した：結果は下に示される。

例 49~51

これらの例は、TDC可塑剤、TDA単量体、並びに異なつたCAB結合剤を含有する有用な組成物を例示する。

例 49

13.152gのCAB 531-1 (54.9%)、6.48gのTDA (27%)、3.6gのTDC (15%)、2.4gのTCTM-HABI (1.0%)、4.8gのMBO (2.0%)、0.108gのDEAW (0.0451%)、0.024gのMHQ (0.01%)、7.6gのメタノール、7.6gのクロロホルム、並びに60.8gのジクロロメタンを含有する処方調製した。例1の操作に従つてこの溶液を被覆、評価した：結果は下に示される。

例 50

65.76gのCAB 500-5 (54.9%)、32.4gのTDA (27%)、1.8gのTDC (15%)、1.2g

例	結合剤	可塑剤	厚さ (ミクロン)	DE(%)	屈折率変動 (X100)
49	CAB 531-1	TDC (15%)	51.0	94%	0.51
50	CAB 500-5	TDC (15%)	50.9	92%	0.50
51	CAB 381-20	TDC (15%)	50.0	90%	0.49

明細書中、特に例3~14中に記載されている材料、並びに図中の装置は、普通HOE'sと称される、ホログラフィー光学エレメントを形成するためにも使用される。

例えば、ホログラフィーレンズは、ガラスに取付けられた試料28を2つの干渉レーザービーム38 (その一方は、図におけるとおりコーリメーター処理され、他方は発散性 (diverging) である。この発散性ビームは、平行 (collimating) レンズのうち1つを除くことによつて形成される。かくして形成されたホログラフィーレンズの焦点長さは、空間フィルター26のピンホール及びガラスに取付けられた試料からの距離に

等しい。

このようにしてホログラフイーレンズが形成されると、その焦点合せ能は、ホログラフイーレンズ、即ち、ガラスに取付けられた試料28を180°その中心を通つて垂直軸の周りに回転させ、コリメーター処理レーザービーム38のみをそれを通過させることによつて実証される。コリメーター処理レーザービームは、上に決定されるとおり、レンズの焦点長さに等しいホログラフイーレンズからの距離における点にビームを焦点合せするようにホログラフイーレンズによつて回折される。

平行レンズ40のうち1つを適当な光学成分、例えば、発散レンズ又は何か他のコンプレックス光学成分で置換えることによつて他のホログラフイー光学エレメントを同様に製造することができる。上記のホログラフイービームエレ

メントは、安価に再生し、現在使用されているものがかれかつ成型されたエレメント、例えば、フレネルレンズ、ヘッドライトレンズ等に代えることができる。

以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によつてこれを要約して示すことができる。

1) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露光すると屈折率像を形成する実質的に固体の光重合性組成物であつて、本質的に

(a) 25~75%の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；

(b) 5~60%の液体エチレン系不飽和単量体（該単量体は、100℃より高い沸点を有し、付加重合をすることができる）

(c) 0.1~10%の、化学作用放射線に露光すると該不飽和単量体の重合を活性化する光

開始剤系

（ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率であり、この組成物は、ミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子から632.8nmの放射線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子は該組成物の層からホログラフイーによつて製造される）よりなる組成物。

2) 該結合剤か又は該不飽和単量体の一方がフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される置換分を有し、他方の成分が該置換分を実質的に含まない前項1)記載の組成物。

3) 不飽和単量体が該置換分を有し、重合体結

合剤が該置換分を実質的に含まない前項2)記載の組成物。

4) 該不飽和単量体がアクリル酸又はメタクリル酸フェノキシアルキル、アクリル酸又はメタクリル酸フェノールエトキシレート、アクリル酸又はメタクリル酸フェニルアルキル、アクリル酸2-(1-ナフテルオキシ)エチル、ビスフェノールAのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、或いはエトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートであり、該重合体結合剤がセルロースアセテートブチレート；アクリル酸又はメタクリル酸重合体又はインターポリマー；ビニルブチラール、アセタール又はホルマール重合体又はインターポリマー、或いは酢酸ビニル重合体又はインターポリマーである前項3)記載の組成物。

5) 重合体結合剤が該置換分を有するセグメン

トを含有し、不飽和単量体が該置換分を實質的に含まない前項 2) 記載の組成物。

6) 重合体結合剤がステレン重合体又はインターポリマーであり、不飽和単量体がアルケレングリコールジアクリレート又はジメタクリレート、アクリル化又はメタクリル化ポリオールエステル、或いはエトキシ化ポリオールアクリル酸又はメタクリル酸エステルである前項 5) 記載の組成物。

7) 固体エチレン系不飽和単量体も存在する前項 1) 記載の組成物。

8) 固体エチレン系不飽和単量体がカルバゾール基を有する前項 7) 記載の組成物。

9) 該エチレン系不飽和単量体が N - ビニルカルバゾール、3,6 - ジプロモ - 9 - ビニルカルバゾール、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される前項 8) 記載の組成物。

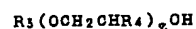
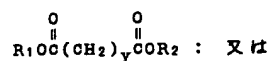
の炭素原子のアルキルであり、 R_4 は、H 又は CH_3 であり、 x は 1 ~ 4 であり、 y は 2 ~ 20 であり、 z は 1 ~ 20 である) を有する化合物よりなる群から選択される前項 1) 記載の組成物。

12) 可塑剤がトリエチレングリコールジカプリレート、ビス(2 - エチルヘキサノ酸)トリエチレングリコール、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、ジヘプタン酸テトラエチレングリコールジヘプタノエート、スベリン酸ジブチル、セバシン酸ジエチル、隣酸トリス(2 - エチルヘキシル)、並びにトリ隣酸グリセリルよりなる群から選択される前項 11) 記載の組成物。

13) 該可塑剤が液体エチレン系不飽和単量体の少なくとも一部と置換される前項 11) 記載の組成物。

10) 固体エチレン系不飽和化合物がアクリル酸又はメタクリル酸 2,4,6 - トリプロモフェニル、アクリル酸又はメタクリル酸ペンタクロロフェニル、アクリル酸又はメタクリル酸 2 - ナフチル、テトラプロモ - ビスフェノール A のジ - (2 - アクリロキシエチル) エーテル、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される前項 7) 記載の組成物。

11) 可塑剤も存在し、この可塑剤が隣酸トリス(2 - エチルヘキシル)、トリ隣酸グリセリル、並びに一般式



(式中 R_1 及び R_2 は、各々 1 ~ 10 の炭素原子のアルキルであり、 R_3 は、H 又は 8 ~ 16

14) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露光すると屈折率像を形成する實質的に固体の光重合性組成物であつて、本質的に

(a) 25 ~ 75 重量部の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；

(b) 5 ~ 60 重量部の液体エチレン系不飽和単量体(該単量体は、100℃より高い沸点を有し、付加重合をすることができる)；並びに

(c) 0.1 ~ 10 重量部の、化学作用放射線に露光すると該不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系

(ただし該百分率は、成分(a)、(b)、及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率である)よりなる組成物(ただし該結合剤か又は該不飽和単量体の一方がフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3

つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、並びに臭素よりなる群から選択される置換分を有する。

- 15) ミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子から632.8nmの放射線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子が該組成物の層からホログラフィーによつて製造される前項14)記載の組成物。

- 16) 唯一の処理工程として化学作用放射線に露光することにより屈折率像を製造するための感光性エレメントであつて、本質的に

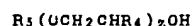
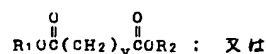
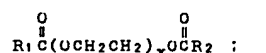
(a) 25~75%の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；

(b) 5~60%の液体エチレン系不飽和単量体（該単量体は、100℃より高い沸点を有し、付合重合をすることができる）

群から選択される置換分を有し、他方の成分が該置換分を実質的に含まない前項16)記載の感光性エレメント。

- 18) 該固体光重合性組成物中に固体エチレン系不飽和単量体も存在する前項16)記載の感光性のエレメント。

- 19) 該固体光重合性組成物中に可塑剤も存在し、この可塑剤が隣酸トリス（2-エチルヘキシル）、トリ隣酸グリセリル、並びに一般式



（式中R₁及びR₂は、各々1~10の炭素原子のアルキルであり、R₃は、H又は8~16の炭素原子のアルキルであり、R₄は、H又はCH₃であり、xは1~4であり、yは2~20

(c) 0.1~10%の、化学作用放射線に露光すると該不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系

（ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率であり、この組成物は、ミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子から632.8nmの放射線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子は該組成物の層からホログラフィーによつて製造される）よりなる、実質的に固体の光重合性組成物を支持する基質よりなるエレメント。

- 17) 該結合剤か又は該不飽和単量体の一方がフェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素、並びにそれらの混合物よりなる

であり、zは1~20である）を有する化合物よりなる群から選択される前項16)記載の感光性エレメント。

- 20) 光重合性組成物が支持体に永久的に接着されている前項16)記載の感光性のエレメント。

- 21) 保護カバーシートが光重合性組成物の表面に剥離できるように接着されている前項16)記載の感光性のエレメント。

- 22) 基質が化学作用放射線に対して透過性である前項16)記載の感光性のエレメント。

- 23) 基質が可視放射線に対して透過性である前項16)記載の感光性のエレメント。

- 24) 光重合性組成物が基質に剥離できるように接着されている前項16)記載の感光性のエレメント。

- 25) 光重合性組成物の表面に保護カバーシートが剥離できるように接着されており、基質と

感光性組成物との間の接着力が、光重合性組成物と保護カバーシートの間の接着力より大きい前項 24) 記載の感光性のエレメント。

26) 基質及び保護カバーシートが柔軟性ウェブである前項 21) ~ 25) 記載の感光性のエレメント。

27) 基質表面上光重合性の層中光安定性のホログラム形成法であつて、いずれかの順序で

A) ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線に、シート支持体及びそれに剝離できるように接着されている

a) 溶媒可溶性の熱可塑性重合体材料、

b) 少なくとも1種の、約100℃より高い沸点を有する付加重合ができる液体エチレン系不飽和単量体、並びに

c) 化学作用放射線によつて活性化することのできる光開始剤系

ことを特徴とする方法。

28) 工程 A、B、並びに C を1回又はそれ以上くり返して多層ホログラフィー記録を形成する前項 27) 記載の方法。

29) 参照ビーム及び像変調されたビームが光重合性の層の同じ側にはいつて透過ホログラムを形成する前項 27) 記載の方法。

30) 参照ビームが光重合性の層の一方の側にはいつり、像変調されたビームが光重合性の層の他方の側にはいつて反射ホログラムを形成する前項 27) 記載の方法。

31) 基質表面が反射性である前項 27) 記載の方法。

32) 光重合性のエレメント中光安定性の反射ホログラムの1工程形成法〔光重合性のエレメントは、(A) 化学作用放射線に透過性の支持シート及び(B) 支持シートに接着されている光重

よりなる光重合性の層よりなる光重合性のエレメント(ただしこの組成物は、該組成物の層からホログラフィーによつて製造されたミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子からの6328nmの放射線を用いて決定して、少なくとも0.005の屈折率変調を有し、ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線は、干渉性の化学作用放射線の像変調されたビームとの同じ干渉性の化学作用放射線の参照ビームの相互作用によつて形成され、交差における平面は、光重合性物の平面に対応する)

よりなる光重合性のエレメントを露光し

B) 基質の表面に光重合性の層の表面を積層し、次に

C) 露光された光重合体の層からシート支持体を除去する

合性の、実質的に固体の組成物(ただしこの組成物は、

a) 溶媒可溶性の熱可塑性重合体材料、

b) 少なくとも1種の、約100℃より高い沸点を有する付加重合ができる液体エチレン系不飽和単量体、並びに

c) 化学作用放射線によつて活性化することのできる光開始剤系

よりなり、この組成物は、該組成物の層からホログラフィーによつて製造されたミリメートルあたり約1000ラインの空間頻度を有する透過格子からの6328nmの放射線を用いて決定して、少なくとも0.005の屈折率変調を有する)よりなる〕であつて、ホログラフィー情報を保持する変調された化学作用放射線に光重合性組成物を露光する(ただし、変調された化学作用放射線は、光重合性の層

の平面と対応する平面において、干渉性化学作用放射線の参照ビームの同じ干渉性化学作用放射線の像変調されたビームとの交差によつて形成され、参照ビームは、光重合性の層の一方の例にはいり、像変調されたものは、光重合性の層の逆の例にはいる)ことを特徴とする方法。

- 33) 光重合性のエレメントを通して透過されて物体を照射し、光重合性のエレメントを通りかつ比較ビームに同軸の像変調されたビームを逆発生する比較ビームの干渉性の放射線から像変調されたビームが形成される前項 32) 記載の方法。
- 34) 対象が反射ホログラムである前項 33) 記載の方法。
- 35) 液体単量体が1つ又はそれ以上のフェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフチロキシ、或いは3つ又はそれより少ない芳香族環を有するヘテロ芳香族基又はクロロ又はプロモ原子を

含有し、重合体材料が該基又は原子を実質的に含まない前項 32) 記載の方法。

- 36) 重合体材料が1つ又はそれ以上のフェニル、フェノキシ、ナフテル、ナフチロキシ、或いは3つ又はそれより少ない芳香族環を有するヘテロ芳香族基又はクロロ又はプロモ原子を含有し、液体単量体が該基又は原子を実質的に含まない前項 32) 記載の方法。
- 37) 液体単量体が置換又は非置換アクリル酸又はメタクリル酸フェノキシアルキル；置換又は非置換フェノールエトキシレートアクリレート又はメタクリレート；或いは置換又は非置換アクリル酸又はメタクリル酸フェニルアルキル；アクリル酸 2-(1-ナフチロキシ)エチル；ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル；或いはエトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートであ

り；又溶解可溶性、熱可塑性重合体材料がセルロースアセテートブチレート；ポリアクリレート又はメタクリレート又はインターポリマー；ポリビニルブチラール、アセタール又はホルマール又はインターポリマー；或いはポリ酢酸ビニル又はインターポリマーである前項 32) 記載の方法。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、屈折率変調をホログラフイーによつて決定するのに使用される実験装置を例示する。

10：アルゴンイオンレーザー；12：レーザービーム；14：鏡；16：ビームエレベーター；18：アテマエーター；20：ビームスプリッター；22：ビームセグメント；24：鏡；26：空間フィルター；40：コリメーター；30：グレーティングホログラ

ム；28：試料；32：レーザービーム；

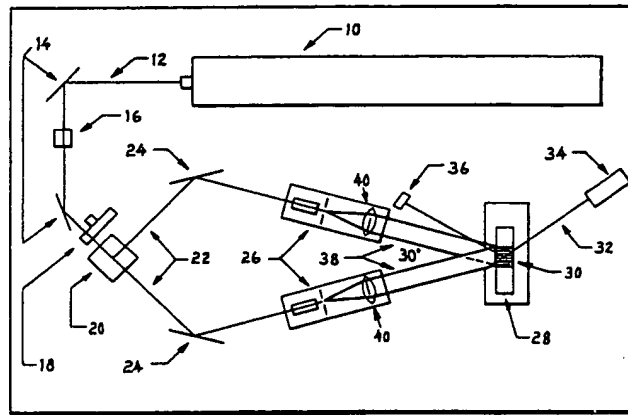
36：検出器を示す。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ネ
モアース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 高 木 千 雄

外 2 名

Fig. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.